

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 4月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-106892

[ST.10/C]:

[JP2002-106892]

出 願 人  
Applicant(s):

東洋紡績株式会社

REC'D 05 JUN 2003

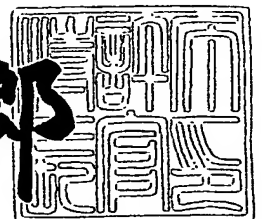
WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035876

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0249

【提出日】 平成14年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 阪本 悟堂

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 小田 勝二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 村瀬 浩貴

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ロープ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維状態での重量平均分子量が 3 0 0, 0 0 0 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が 4. 0 以下であり、強度 1 5 c N / d t e x 以上、弾性率 5 0 0 c N / d t e x 以上のポリエチレン繊維からなることを特徴とするロープ。

【請求項 2】 主鎖 1 0 0 0 炭素あたり 0. 0 1 ~ 3. 0 個の分岐鎖を含むポリエチレンからなることを特徴とする請求項 1 記載のロープ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は水産ロープ、係留ロープ、ホーサー、ヨットロープ、登山ロープ、農業用各種ロープ、土木、電設、建設工事用の各種ロープなど、種々の産業用、民生用ロープ類、特に船舶、水産関連の水周り用途に最適な、吸湿、吸水などによる性能の低下が少なくかつ、細径、高強力で、キンクが起こらず、収納性の良好な新規な高強度ポリエチレン繊維ロープに関する。

【0 0 0 2】

【従来技術の問題点】

従来、ロープには、ビニロン、ポリエステル繊維、ナイロン等の合成繊維の撚が主として使用されて来た。近年、フロロカーボンやナイロンのモノフィラメント、更には、ナイロンモノフィラメントの組紐が使用されるようになったが、ナイロンモノフィラメントの組紐構造のロープは、引張強力が不十分で、特に波の荒い海域では、切断されることもあり、又、耐摩耗性、耐久性の点でも改善が望まれていた。また、引張強力が十分でないので、ロープ自体が必然的に太くなり、収納性や取り扱い性が著しく悪かった。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

高強度を有しかつ、湿潤時の強度保持率が高い新規なポリエチレン繊維ロープ

を提供することが課題である。

【0004】

【課題を解決するための手段】

かかる状況を改善するために、本発明者らは鋭意努力し以下の発明に到達した。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 繊維状態での重量平均分子量が300,000以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が4.0以下であり、強度15cN/dtex以上、弾性率500cN/dtex以上のポリエチレン繊維からなることを特徴とするロープ。
2. 主鎖1000炭素あたり0.01~3.0個の分岐鎖を含むポリエチレンからなることを特徴とする上記第1記載のロープ。

以下本発明を詳述する

【0005】

本発明のロープに使用するポリエチレン繊維の原料ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば $\alpha$ -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の $\alpha$ -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。特にプロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィンと共重合体を用いることで長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸における製糸上の安定性を与えることとなり、より好ましい。しかしながら、長鎖分岐の量が増加しすぎると欠陥となり繊維の強度が低下することから、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からは、主鎖1000炭素あたり炭素数5以上の分岐が主鎖1000炭素あたり0.01~3個であることが好ましい、より好ましくは主鎖1000炭素あたり0.05~2個であり、さらに好ましくは0.1~1個である。また、繊維状態での重量平均分子量が300,000以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が4.0以下となる事が重要である。好ましくは、

繊維状態での重量平均分子量が 2 5 0, 0 0 0 以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が 3. 5 以下となる事が重要である。さらに好ましくは、繊維状態での重量平均分子量が 2 0 0, 0 0 0 以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が 3. 0 以下となる事が重要である。

【0 0 0 6】

繊維状態のポリエチレンの重量平均分子量が 3 0 0, 0 0 0 を越えるような重合度のポリエチレンを原料と使用した場合では、熔融粘度が極めて高くなり、熔融成型加工が極めて困難となる。又、繊維状態の重量平均分子量と数平均分子量の比が 4. 0 以上となると同じ重量平均分子量のポリマーを用いた場合と比較し最高延伸倍率が低く又、得られた糸の強度は低いものとなる。これは、同じ重量平均のポリエチレンで比較した場合、緩和時間の長い分子鎖が延伸を行う際に延びきる事ができずに破断が生じてしまう事と、分子量分布が広くなる事によって低分子量成分が増加するために分子末端が増加する事により強度低下が起こると推測している。また、繊維状態での分子量と分子量分布をコントロールする為に溶解・押し出し工程や紡糸工程で意図的にポリマーを劣化させても良いし、予め狭い分子量分布を持つポリエチレンを使っても良い。

【0 0 0 7】

本発明のロープに用いられるポリエチレン繊維の推奨する製造方法においては、このようなポリエチレンを押し出し機で熔融押し出ししギアポンプにて定量的に紡糸口金を介して吐出させる。その後冷風にて該糸状を冷却し、所定の速度で引き取る。この時充分素早く引き取る事が重要である。即ち、吐出線速度と巻き取り速度の比が 1 0 0 以上で有ることが重要である、好ましくは 1 5 0 以上、さらに好ましくは 2 0 0 以上である。吐出線速度と巻き取り速度の比は、口金口径、単孔吐出量、熔融状態のポリマー密度、巻き取り速度から計算することが出来る。

【0 0 0 8】

さらに該繊維を以下に示す様な方法で延伸することが非常に重要である。即ち該繊維を、該繊維の結晶分散温度以下の温度で延伸を行い、該繊維の結晶分散温度以上融点以下の温度でさらに延伸を行うことにより驚く程繊維の物性が向上す

る事を見いだした。この時さらに多段に繊維を延伸しても良い。

【0009】

本発明では、延伸に際して、1台目のゴデットロールの速度を $5\text{ m/min}$ と固定して、その他のゴデットロールの速度を変更する事により所定の延伸倍率の糸を得た。

【0010】

上記により得られたポリエチレン繊維を既存の方法でロープにすることが可能である。本発明のロープは、ロープを構成する原糸の主成分なる繊維のみの場合はもちろん、他の繊維を混入することを妨げるものではなく、意匠や機能により例えば低分子量のポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で外周を被覆してもかまわない。

【0011】

ロープの形態も三つ打ち、六つ打ち等の撚り構造、八つ打ち、十二打ち、二重組打索等の編構造、芯部分の外周をヤーン及びストランド等で螺旋状に被覆してなるダブルブレード構造等であっても良く、用途と性能に合わせて理想的なロープが設計される。

【0012】

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

【0013】

(強度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンテック社製「テンシロン」を用い、試料長 $200\text{ mm}$  (チャック間長さ)、伸長速度 $100\%/分$ の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度 $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65\%$ 条件下で測定し、曲線の破断点での応力を強度 ( $\text{cN/dtex}$ )、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率 ( $\text{cN/dtex}$ ) を計算して求めた。なお、各値は10回の測定値の平均値を使用した。

【0014】

(重量平均分子量 $M_w$ 、数平均分子量 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ )

重量平均分子量 $M_w$ 、数平均分子量 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ は、ゲル・パーミエー

ション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。GPC装置としては、Waters製GPC 150C ALC/GPCを持ち、カラムとしてはSHODEX製GPC UT802.5を一本UT806Mを2本用いて測定した。測定溶媒は、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを使用しカラム温度を145度とした。試料濃度は1.0mg/mlとし、200マイクロリットル注入し測定した。分子量の検量線は、ユニバーサルキャリブレーション法により分子量既知のポリスチレン試料を用いて構成されている。

## 【0015】

## (分岐の測定)

オレフィンポリマーの分岐の測定は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (125MHz) を用いて決定される。ランドル (Randall) の方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), P. 285-297) の記載されている方法を用いて測定を行った。

## 【0016】

## (動的粘弾弾性測定)

本発明における動的粘度測定は、オリエンテック社製「レオバイブロンDDV-01FP型」を用いて行った。繊維は全体として100デニール $\pm$ 10デニールとなるように分繊あるいは合糸し、各単繊維ができる限り均一に配列するように配慮して、測定長 (鋏金具間距離) が20mmとなるように繊維の両末端をアルミ箔で包みセルロース系接着剤で接着する。その際の糊代ろ長さは、鋏金具との固定を考慮して5mm程度とする。各試験片は、20mmの初期幅に設定された鋏金具 (チャック) に糸が弛んだり振じれたりしないように慎重に設置され、予め60℃の温度、110Hzの周波数にて数秒、予備変形を与えてから本実験を実施した。本実験では-150℃から150℃の温度範囲で約1℃/分の昇温速度において110Hzの周波数での温度分散を低温側より求めた。測定においては静的な荷重を5gfに設定し、繊維が弛まない様に試料長を自動調整させた。動的な変形の振幅は15 $\mu\text{m}$ に設定した。

## 【0017】

## (吐出線速度と紡糸速度の比 (ドラフト比))

ドラフト比 ( $\Psi$ ) は、以下の式で与えられる

ドラフト比 ( $\Psi$ ) = 紡糸速度 ( $V_s$ ) / 吐出線速度 ( $V$ )

【0018】

【実施例】

以下、実施例をもって本発明を説明する。

【0019】

(実施例1)

重量平均分子量 115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.3、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを  $\phi 0.8\text{ mm}$ 、390 H からなる紡糸口金から 290℃ で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した。押し出された繊維は、15 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.5 m/s のクエンチで冷却され、300 m/min の速度で巻き取られる。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1 段延伸は、25℃ で 2.8 倍の延伸を行った。さらに 115℃ まで加熱し 5.0 倍の延伸を行い、延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

【0020】

(実施例2)

実施例1の延伸糸を 125℃ に加熱し、さらに 1.3 倍の延伸を行った。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

【0021】

(比較例1乃至4)

市販のナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維の特性を表 1 に合わせて示した。

【0022】



【表 1】

実験	種類	織度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	弾性率 (cN/dtex)	比重
実施例 1	本発明	438	18.0	820	0.97
実施例 2	本発明	336	19.1	890	0.97
比較例 1	ナイロン	467	7.3	44	1.14
比較例 2	ポリエステル	444	7.4	106	1.35
比較例 3	ポリエチレン	425	7.1	129	0.96
比較例 4	ポリプロピレン	445	8.1	69	0.90

## 【0023】

実施例 1 および 2、比較例 1 乃至 4 の原糸を用いて、合糸して織度調整後に 100 回/m の撚りをかけたものを原糸とし、モデル評価用として太さ約 10 mm  $\Phi$  の六打ち（ワイヤーロープ構造）ロープを作成し、各種測定を実施した。評価の結果を表 2 に示す。比較例に比べ、実施例はいずれも、力学特性に優れかつ、湿潤性能も高く単位断面積あたりの強度も高いことがわかる。

## 【0024】

【表 2】

	ロープ直径 (mm)	強度 トン	湿潤時強度 トン	断面積あたりの強度 トン/mm <sup>2</sup>
実施例 1	10	2.9	2.9	0.037
実施例 2	10	3.0	3.0	0.038
比較例 1	10	2.0	1.8	0.025
比較例 2	10	2.3	2.3	0.029
比較例 3	10	1.3	1.3	0.017
比較例 4	10	1.4	1.4	0.018

## 【0025】

## 【発明の効果】

高強度を有しかつ、湿潤時の強度保持率が高い新規なポリエチレン繊維ロープを提供することを可能とした。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度を有しかつ、湿潤時の強度保持率が高い新規なポリエチレン繊維ロープ。

【解決手段】 主鎖1000炭素あたり0.01～3.0個の分岐鎖（炭素数5以上）を含む繊維状態での重量平均分子量が300,000以下、重量平均分子量と数平均分子量の比（ $M_w/M_n$ ）が4.0以下であり、強度15cN/dtex以上、弾性率500cN/dtex以上のポリエチレンからなる分子配向高強度ポリエチレン繊維を使用したロープで、ポリエチレン繊維からなるロープ。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
氏 名 東洋紡績株式会社